



## H2O2 + NH<sub>3</sub>水溶液中におけるTiの分極曲線とその解析

その他（別言語等）のタイトル	Polarization and its analysis of Ti in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> solution
著者	藤井 麻希, 佐々木 大地, 世利 修美
雑誌名	軽金属学会大会講演概要
巻	129
号	136
ページ	271-272
発行年	2015-10-21
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3844">http://hdl.handle.net/10258/3844</a>

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>水溶液中におけるTiの分極曲線とその解析

その他（別言語等） のタイトル	Polarization and its analysis of Ti in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> solution
著者	藤井 麻希, 佐々木 大地, 世利 修美
雑誌名	軽金属学会大会講演概要
巻	129
号	136
ページ	271-272
発行年	2015-10-21
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3844">http://hdl.handle.net/10258/3844</a>

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  水溶液中における Ti の分極曲線とその解析Polarization and its analysis of Ti in  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  solution

室蘭工業大学 ○(学)藤井麻希, 佐々木大地, 世利修美

Maki FUJII, Undergraduate student, Muroran Institute of Technology

Daichi SASAKI, Muroran Institute of Technology

Osami SERI, Muroran Institute of Technology

## 1. 諸言

チタンおよびチタン合金は軽く、耐食性に優れ、さらに硬い、強いという特性を有するためその用途は広範囲に及んでいる。例えば、Al や Sn を合金元素として添加すると強度が向上するため、ジェットエンジン等の航空機材料として使用されている。また、耐食材料としての Ti は熱交換器用の管材、バルブ、海水温水化装置等の海洋開発関連機器の主要材料の1つとして用いられている。機能材料としては酸化チタン(チタニア,  $\text{TiO}_2$ )が挙げられる。 $\text{TiO}_2$ は白色顔料、日焼け防止用、化粧品粉末が挙げられる。今日では光触媒用の材料としても用いられる。

著者等は新しい無機合成法の1つとして腐食合成法を提案している。この腐食合成法でこれまで  $\text{MgTiO}_3$  や  $\text{CaTiO}_3$  等のペロブスカイト系複酸化物を合成してきた。Ti 系の複酸化物を腐食合成法を用いて作製する際、最も重要な検討項目の1つが Ti の腐食(溶解)挙動である。しかも腐食環境中の構成成分は腐食溶解後、系外に容易に除去できる化学種でなければならない制約がある。Ti の迅速溶解環境の1つに  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合水溶液が挙げられる。この溶液中の Ti 粉末は発熱しながら溶解し、溶解後は透明な黄色の溶液となる。しかし、溶解挙動は不安定であり、例えば十分な溶解時間を経過した後でも未溶解や沈殿を生ずることがある。

本研究は  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合水溶液中の Ti の溶解挙動を電気化学的手法を用いて基礎的に調べることを目的とした。特に Ti の迅速溶解を速い系としてとらえ、その特徴が分極曲線や分極抵抗曲線のどこにどのように出現するのかを調べた。腐食合成法のデータの蓄積と整備の一環として得られた結果をここに報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

試験片は純度 99.5 mass% のチタン棒((株)ニラコ)を用いた。長さ 100mm に切断し、実験に供した。試験片の前処理として、エタノールによって表面を洗浄し表面の汚れや油分を除去した。露出面積は、分極曲線測定時では  $6.3\text{cm}^2$  とし、腐食量変化測定では  $5.0\text{cm}^2$  とした。

## 2.2 試験液

試験液は3種類とした。つまりアンモニア水、過酸化水素、そしてそれらを混合した溶液とした。具体的には、アンモニア水(25 mass%, 和光純薬工業(株))とイオン交換水を用いて 10 %  $\text{NH}_3$  水溶液とした。また、過酸化水素(30 mass% 和光純薬工業(株))とイオン交換水を用いて 10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とした。混合溶液はこれらの水溶液を混合させて用いた。以下、用いた3種類の試験液を 10 mass%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液、10mass%  $\text{NH}_3$  水溶液、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合水溶液として示す。

## 2.3 測定方法

分極曲線の測定には通常の動電位法を採用した。参照電極は飽和塩化カリウム中の  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極(SSE と略記する。本文では以下特にことわりのない限り V vs. SSE を略して V と表す)を用いた。また、対極には白金電極を用いた。開路電位で 0.6ks(10分間)保持後-0.8 V までカソード分極し、その後反転し 0V までアノード分極した。分極測定には、電気化学測定システム(北斗電工(株) HZ-5000)を用いた。電位掃引速度は  $0.2\text{mVs}^{-1}$  とした。溶存酸素は、溶存酸素計((株)堀場製作所, OM-51)を用いた。pH、電気伝導度は pH/電導度複合測定器((株)堀場製作所, pH/ion/cond meter-F-55)を用いた。 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合溶液の pH は約 11 で、なお大気開放時の溶存酸素量 DO は溶液中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解ガス発生により計測できなかった。溶液の電気伝導度  $\kappa$  は約  $2.2\text{Sm}^{-1}$  を示した。

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 腐食減量

3種類の水溶液(10 mass%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 mass%  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合水溶液、大気開放、液静止、室温)に Ti 試験片を 7.2ks(2時間)浸漬し、1.8ks(30分間)毎の質量変化、 $\Delta W$  を測定した。それらの結果を Fig.1 に示す。

$\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 と  $\text{NH}_3$  水溶液単独の  $\Delta W$  はほとんど変化しないが、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$  混合溶液ではとした場合は浸漬時間  $t$  (ks) と共に増加した。

$$\Delta W = 0.39 t \quad (1)$$

上記の式を電流密度  $i$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) に換算すると、およそ  $i=3.2\text{mA cm}^{-2}$  となった。

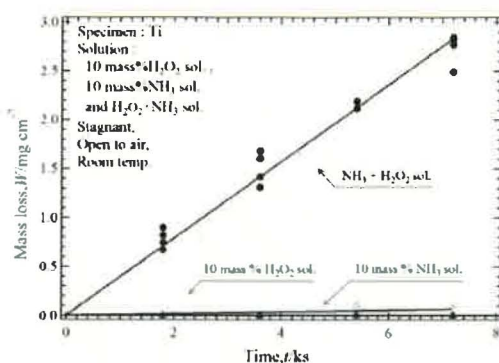


Fig.1 Relationship between corrosion mass loss and immersion time in  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  solution

### 3.2 自然腐食電位の時間変位

3.1 で  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  混合水溶液中の Ti は激しく溶けることが判明した。そこで、溶解時の自然腐食電位  $E_{\text{corr}}$  の時間変化を測定した。大気開放、液静止、室温下の  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  混合水溶液中の Ti の  $E_{\text{corr}}$  の時間変化をサンプリング間隔は 1 s 毎に 7.2 ks (2 時間) 測定した。この結果、浸漬直後は -0.51 V を示していた  $E_{\text{corr}}$  は浸漬 1 ks 以降はほぼ一定値 -0.55 V を示した。

### 3.3 分極曲線測定

大気開放、液静止、室温下における  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  混合水溶液中の Ti の分極曲線  $E(i)$  を測定した。その結果を Fig.2 に示す。

ほぼ  $E(0) = -0.58 \text{ V}$  を示し、アノード、カソード分極をすると共に滑らかに単調に変化した。しかし、アノード分極曲線ではアノード分極するとほぼ  $i \approx 3 \text{ mA cm}^{-2}$  で飽和した。

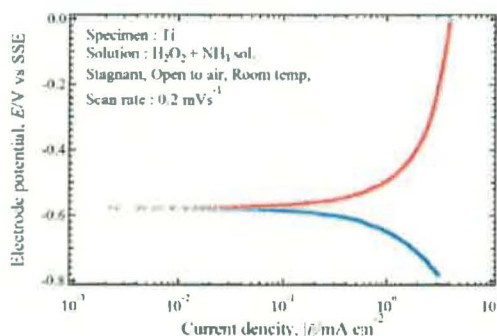


Fig.2 Polarization curve of Ti in  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  solution

### 3.5 分極抵抗曲線 $h(i)$

3.4 で得られた  $E(i)$  を微分 (中心差分) し、分極抵抗曲線  $h(i) (=dE/di)$  を得た。その結果を Fig.3 に示す。

アノード分極方向、カソード分極方向共に  $\text{H}_2\text{O}_2$  の気泡生成に起因する振動部分の傾向として、アノード分極抵抗曲線上には極大値が  $i \approx 3 \text{ mA cm}^{-2}$  で出現している。

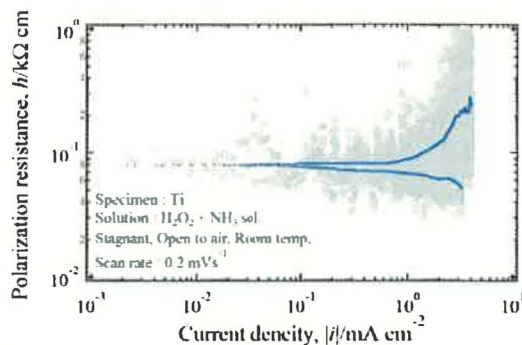


Fig.3 Polarization resistance-current density plots, which are calculated by using data of Fig.2

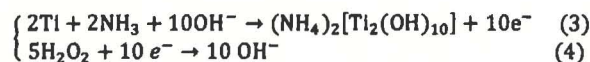
## 4. 考察

### 4.1 Ti の溶解反応の構成半反応

3.1 で Ti は 10 mass%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液単独と 10 mass%  $\text{NH}_3$  水溶液単独ではほとんど溶解しなかったが、それらの混合溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  水溶液) 中では激しく溶解した。この時の Ti の溶解反応を構成する反応種は下記の全反応式が考えられる。



半反応式に分割して



が得られる。

### 4.3 腐食速度の推定

$\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$  混合水溶液中の Ti は激しく腐食溶解したことから、この腐食系を構成する反応はアノード、カソードの半反応式は共に可逆系と考えられる。可逆系の場合、腐食速度  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) は下式で与えられる。

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{1/i_{\text{Red,L}} + 1/-i_{\text{Ox,L}}} \quad (5)$$

ただし、 $i_{\text{Red,L}}$ 、 $i_{\text{Ox,L}}$  はそれぞれ還元体 (Red)、酸化体 (Ox) の拡散限界電流密度 ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) とする。

本腐食系の場合、(3)、(4) 式との対応関係から  $i_{\text{Red,L}}$  は  $i_{\text{NH}_4\text{L}}$  あるいは  $i_{\text{OH}^-\text{L}}$  が相当し、 $i_{\text{Ox,L}}$  は  $i_{\text{H}_2\text{O}_2\text{L}}$  が対応する。本系は 10 mass%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、10 mass%  $\text{NH}_3$ 、 $\text{pH}=11$  であるので  $i_{\text{OH}^-\text{L}} \ll i_{\text{NH}_4\text{L}}$ 、 $i_{\text{H}_2\text{O}_2\text{L}}$  となり、(5) 式は

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{1/i_{\text{OH}^-\text{L}} + 1/-i_{\text{H}_2\text{O}_2\text{L}}} \quad (6)$$

となる。つまり  $\text{OH}^-$  の拡散律速となる。この  $i_{\text{OH}^-\text{L}}$  はアノード分極抵抗曲線の抵抗無限大に対応する。この無限大は Fig.3 の極大値に対応し、その時の電流密度  $i \approx 3 \text{ mA cm}^{-2}$  に相当する。この  $i_{\text{corr}} = i_{\text{OH}^-\text{L}} = 3 \text{ mA cm}^{-2}$  は腐食減量から換算した値  $3.2 \text{ mA cm}^{-2}$  とほぼ一致している。